

Нашему дорогому учителю
Исааку Яковлевичу Постовскому,
стоявшему у истоков фторорганической
химии в России посвящается

ПЕРФТОРАЦИЛИРОВАНИЕ В ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.

В.Е. Кириченко, К.И. Пашкевич

Институт органического синтеза Уральского отделения Российской академии наук
620219, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 20

Кириченко Валентина Евгеньевна - старший научный сотрудник Института органического синтеза УрО РАН, кандидат химических наук. Область научных интересов: аналитическая химия органических соединений. Автор более 130 публикаций.

Пашкевич Казимир Иосифович - заведующий лабораторией химии элементо-органических соединений Института органического синтеза УрО РАН, доктор химических наук, профессор. Область научных интересов: органическая химия функциональных фторированных соединений. Автор более 500 публикаций.

Дан обзор работ авторов по исследованию перфтороацилирования в реакционной газожидкостной хроматографии amino-, амидо-, окси-, тио-соединений. Установлена и проанализирована взаимосвязь структуры перфтороацилпроизводных, их сорбционных свойств и откликов детекторов. Разработано практическое использование и показаны перспективы метода для определения следовых содержаний веществ в различных средах.

Дериватизация - получение производных является важным направлением расширения областей применения хроматографических методов. Главная цель - улучшение чувствительности и селективности анализа. В газохроматографическом методе дериватизацию первоначально использовали для улучшения летучести термически нестабильных и склонных к адсорбционным взаимодействиям соединений. В настоящее время чаще решаются задачи анализа малолетучих или, наоборот, очень летучих соединений, в некоторых случаях высокотоксичных соединений. При дериватизации может быть достигнуто улучшение разделения компонентов смеси за счет возрастания индивидуальных различий в сорбционных свойствах производных определяемых соединений. Остается актуальным достижение возможно более низких пределов определения за счет введения функциональных групп, ориентированных на получение высокого отклика селективных детекторов. Производные наиболее часто используют при определении следовых содержаний веществ в медицине, биохимии, вредных соединений в продуктах питания и объектах окружающей среды. Дериватизация по своей сущности гибридный метод, сочетающий приемы органической и аналитической химии в применении к инструментальным хроматографическим методам. Необходимые требования к органической реакции,

положенной в основу, состоят в простоте ее выполнения, количественном выходе при быстром протекании в применении к микро-, нано- и пикограммовым содержаниям в анализируемом объеме, отсутствии побочных реакций, стабильности образующихся продуктов.

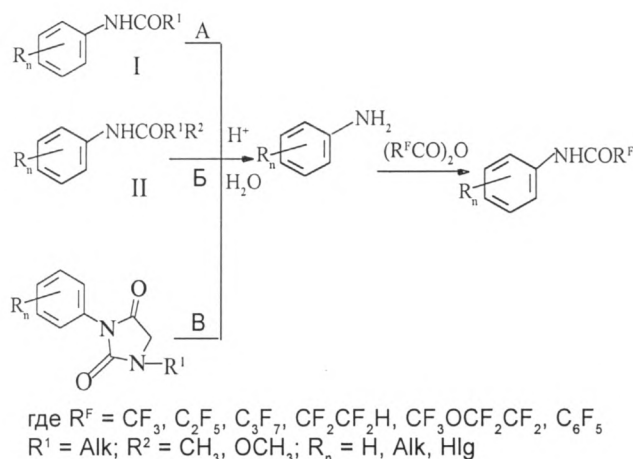
Нами проведены исследования по применению полифтороацильных реагентов - ангидридов и хлорангидридов полифторкарбоновых кислот, в реакционной газожидкостной хроматографии (РГХ) органических соединений, содержащих amino-, амидо-, окси-, тиогруппы. Не вдаваясь в детали условий хроматографирования, отметим, что работы, в основном, проводились с использованием отечественных хроматографов типа «Цвет», селективных детекторов по электронному захвату (ДЭЗ) и неподвижных жидких фаз разной природы и полярности.

Первые работы по получению и исследованию газохроматографических (ГХ) свойств производных замещенных анилинов были проведены в 1976-1978 г. под руководством и при активном участии академика И.Я.Постовского [1-4]. Синтезированы и охарактеризованы ароматические амиды $RR^1-C_6H_3NHCOR^F$, где $R, R^1 = H, Alk, Hlg$, $R^F=CF_3, CF_2CF_2H, CF_2CF_2OCF_3, C_6F_5$ и показана перспективность $CF_3OCF_2CF_2CO$ - производных для определения следовых содержаний анилинов. Найдены условия ацилирования, удов-

летворяющие РГХ, и разработана методика определения анилинов в водных средах [4,5] с пределами определения 2-3 мкг/л (в 10-50 раз ниже ПДК).

Данный способ был положен в основу разработки ряда методов определения замещенных фенолмочевин (I), анилидов (II), N-фенилгидантоинов (III). Цель исследования - решить проблему анализа следовых содержаний соответствующих пестицидов в различных сельскохозяйственных, биологических и природных объектах. Актуальность проблемы была связана с тем, что данные соединения, как правило, термически нестабильны и при ГХ определении не обеспечивалась воспроизводимость [6,7]. С другой стороны, в молекулах нет групп, ориентированных на селективное высокочувствительное детектирование. Эти недостатки не позволяли разработать единую методику анализа родственных соединений с сопоставимыми пределами определения в неизменном виде.

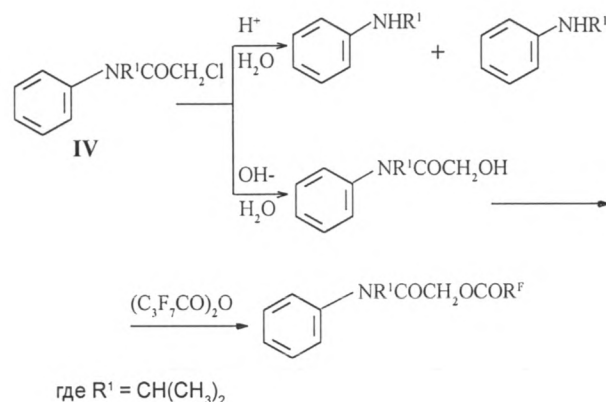
Нами для анализа реализованы пути А-В (см. схему).



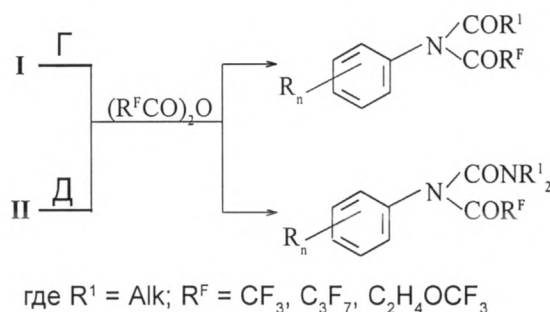
Найдены условия и особенности протекания гидролиза в зависимости от структуры соединений и показаны преимущества, достигаемые при анализе перечисленных классов ариламиносодержащих соединений с использованием полифторацетанилидов. На основе предложенной схемы разработаны групповые методы определения гербицидов приведенных структур, позволяющие идентифицировать и количественно определять эти соединения в различных средах в концентрациях ниже установленных ПДК [6-9].

Попытка включить в данную схему производные N-алкил—хлорацетанилида (IV) показала [10], что в кислой среде наряду с расщеплением амидной связи происходит и отрыв изопропильной группы с образованием анилина. К тому же оказалось, что перфторацелирование не дает количественного выхода вследствие пространственных затруднений в N-изопропиланилине. Однако, был найден путь щелочного гидролиза с образо-

ванием N-ацетил—оксиацетанилида, а последний легко ацилирован $(C_3F_7CO)_2O$.



При поиске путей более простой дериватизации изучены возможности прямого ацилирования амидной группы фенолмочевин и анилидов перфторангидридами (Г и Д). Для количественного ацилирования $(C_3F_7CO)_2O$ или $(CF_3OC_2F_4CO)_2O$ ангидридами потребовались более жесткие условия: больший избыток ангидридов, увеличение температуры и продолжительности реакций. Однако, этот путь оказался весьма интересен для расширения возможностей фторацелирования, для повышения надежности идентификации при анализе образцов неизвестного происхождения [9,11,12].



Практическим результатом исследований явилась разработка ряда методик, которые были рекомендованы Минздравом СССР для использования и опубликованы в специальных изданиях и справочнике [13].

Исследование широкого ряда фторацелильных реагентов позволило нам для практических целей сделать выбор в пользу гептафтормасляного (ГФМА) и перфторметоксипропионового ангидридов, последний, однако, менее доступен по сырью. Т.к. реагенты не выпускались, мы разработали технические условия на ГФМА [14,15].

Ацилирование ГФМА аминогруппы пространственно-затрудненных вторичных аминов - дифениламина и его производных, использующихся в промышленности в качестве антиоксидантов, проведено количественно при более жестких

условиях, чем ароматических аминов и разработан РГХ методика определения этих соединений в технических композициях [16].

Оксисоединения - спирты и фенолы достаточно легко образуют ацильные производные - сложные эфиры. Для изучения ГХ свойств и аналитических возможностей синтезированы алкиловые эфиры перфторкарбоновых кислот R^1OCOR^F , где $R^1=Alk$, $R^F=CF_3$, C_2F_5 , C_3F_7 , C_4F_9 , C_5F_{11} , C_6F_{13} с использованием ангидридов или галогенангидридов в присутствии основных катализаторов [17]. Указанная дериватизация успешно осуществляется при определении следовых содержаний спиртов в неводных растворителях.

Сам фенол и замещенные алкил- и галогенфенолы количественно ацилируются в среде неполярных растворителей галогенангидридами алифатических фторкарбоновых кислот в присутствии основных катализаторов типа пиридина. Это превращение позволяет анализировать фенолы в водных средах с пределами определения до 0.1 мкг/л (в 10 раз ниже ПДК) методом РГХ с детекторами по электронному захвату или масс-спектрометрическим (МС). Идентификации и количественному определению фенолов методом ГХ-МС благоприятствует наличие в масс-спектрах молекулярных ионов и характеристических фторацильных и фторалкильных ионов [18].

Однако, осуществить дериватизацию пространственно-затрудненных 2,6-ди(трет-бутил)фенолов ангидридами и хлорангидридами перфторкарбоновых кислот не удалось даже при использовании жестких условий и катализаторов. Удалось получить производные только с пентафторбензоилхлоридом в растворе толуола в присутствии NaOH и катализатора - хлорида триэтилбензиламмония. Эта реакция легла в основу методик определения антиоксидантов фенольного типа в технических продуктах - маслах, полимерных композициях [19].

Сложной аналитической задачей является определение летучих меркаптанов в объектах внешней среды, особенно в атмосферном воздухе, т.к. установленные ПДК очень низки - 0.1-0.01 мкг/м³. Определение ГХ методом осложнено склонностью меркаптанов к окислению при повышенных температурах, и, в особенности, сорбцией их на поверхностях аппаратуры и границах раздела фаз. В этом случае оптимальной явилась разработанная нами методика ацилирования низших меркаптанов C_1 - C_6 хлорангидридом перфторвалериановой кислоты (ПФВХА) в присутствии пиридина [20].

Введение более тяжелого заместителя позволило увеличить время удерживания и улучшить разделение пиков легких меркаптанов. Низкие пределы определения и хорошие метрологические

характеристики методики были получены методами ГХ-ДЭЗ, ГХ-МС. Параллельно изучены масс-спектры электронного удара и установлены закономерности фрагментации CF_3CO -, C_2F_5CO -, C_3F_7CO -, C_4F_9CO -производных низших алкантиолов [21]. Идентификацию алкантиолов легко осуществить по серии характеристических ионов производных, указывающих на природу функциональной группы, алкильного и фторалкильного заместителей.

Разработаны методики определения меркаптанов в разных средах: воздухе рабочей зоны и атмосферном, сточных водах, продуктах нефтепереработки [20]. В качестве ацилирующего агента рекомендован ПФВХА, на который разработаны технические условия [22].

Не ограничиваясь методиками, мы постоянно анализировали взаимосвязь структуры анализируемых соединений, отклика детекторов [1,2,6,9,11], параметров удерживания. Так, целенаправленно изучена чувствительность детекторов ионизации в пламени (ДИП) и электронного захвата к алкиловым, алкилтиоловым эфирам и амидам перфторвалериановой кислоты [23]. Перфторацильная группа снижает отклик ДИП по сравнению с углеводородными аналогами, причем влияние ее ослабевает с увеличением массы соединения. Отклики ДЭЗ различаются в пределах двух порядков значений и зависят от природы гетероатома (O, S, NH) и длины алкильного заместителя.

Установление взаимосвязи химической структуры соединения и параметров удерживания сорбентов является фундаментальной проблемой хроматографических методов. Формирование массивов данных по удерживанию больших рядов соединений дает возможность обсудить механизмы взаимодействия сорбат-сорбент, природу межмолекулярных взаимодействий.

С 1990 г. нами проведена серия работ по исследованию закономерностей ГХ удерживания перфторацильных производных спиртов [17,24], алкиламинов [25], алкантиолов [26]: $R^FCO(X)R$, где $R^F=CF_3, \dots, C_6F_{13}$, $R=CH_3, \dots, C_6H_{13}$, $X=O, NH, S$. Синтезировано и охарактеризовано около 70 соединений. Рассчитаны индексы удерживания на неподвижных фазах разной природы и полярности, установлены зависимости параметров удерживания от структурных инкрементов, природы сорбата и сорбента, условий анализа. Полученные результаты имеют справочный характер и могут быть использованы для идентификации соединений при отсутствии стандартов. Рассчитаны термодинамические параметры, характеризующие процессы сорбции сложных эфиров [27], тиоловых эфиров [28], амидов [29].

Полученные данные представляют собой существенный шаг в познании физико-химических свойств перфторацилированных соединений и развитии методов перфторацилирования в хроматографическом анализе как в плане практического выполнения химических превращений, так и в плане достижения желаемых целей анализа.

Имея конкретную задачу определения какого-либо соединения в каком-либо объекте, и, опираясь на полученный фактический материал, можно заранее определиться с выбором реагента, выбором условий хроматографирования, типом детектирования, оценить вероятные пределы определения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кириченко В.Е., Куликова Г.С., Пашкевич К.И., Постовский И.Я.// ЖАХ. 1977. Т. 32. Вып. 8. С. 1631-1634.
- [2] Пашкевич К.И., Кириченко В.Е., Постовский И.Я., Бильдинов К.И., Деев Л.Е.// Ж.В.Х.О.1977. Т. 22. №2. С. 225-227.
- [3] Куликова Г.С., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И., Постовский И.Я., Глебова С.А.// ЖАХ. 1977. Т. 32. Вып.12. С. 2417-2420.
- [4] Кириченко В.Е., Пашкевич К.И., Куликова Г.С., Постовский И.Я., Глебова С.А. А.с. 670886 (1979) СССР. Б.И. 1979 № 24.
- [5] Куликова Г.С., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И.// ЖАХ. 1979. Т.34. Вып. 4. С. 790-793.
- [6] Кириченко В.Е., Куликова Г.С., Пашкевич К.И.// ЖАХ. 1982. Т. 37. Вып. 8. С.1494-1501.
- [7] Кириченко В.Е., Пашкевич К.И.// ЖАХ. 1986. Т. 41. Вып. 6. С. 969-986.
- [8] Кириченко В.Е., Пашкевич К.И., Куликова Г.С.// ЖАХ. 1983. Т. 38. Вып. 5. С. 908-911.
- [9] Куликова Г.С., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И.// ЖАХ. 1989. Т. 44. Вып. 8. С. 1419-1423.
- [10] Кириченко В.Е., Пашкевич К.И., Глебова С.А.// ЖАХ. 1986. Т. 41. Вып. 4. С. 717-720.
- [11] Куликова Г.С., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И.// ЖАХ. 1987. Т. 42. Вып. 4. С. 723-726.
- [12] Куликова Г.С., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И.// Химия в сельском хозяйстве. 1986. № 8. С. 74-75.
- [13] Кириченко В.Е., Куликова Г.С., Пашкевич К.И., Глебова С.А., Фахрутдинова Э.Г.// Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочник. Т. 1. М.: Колос. 1992. С. 410-420. Куликова Г.С., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И.// Там же. С.288-290. Кириченко В.Е., Пашкевич К.И., Глебова С.А.// Там же. С. 290-292. Куликова Г.С., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И.// Там же С. 444-446. Кириченко В.Е., Пашкевич К.И., Глебова С.А.// Там же. С. 525-527.
- [14] Перфтормасляный ангидрид. ТУ 6-09-40-2371-87.
- [15] Кириченко В.Е., Пашкевич К.И., Промышленникова Е.П.// Зав. лаборатория. 1989. N 1. С. 26-27.
- [16] Кириченко В.Е., Питерских И.А., Спешилова А.И., Ашихмин Е.А., Пашкевич К.И.// ЖАХ. 1987. Т. 42. Вып. 7. С. 1294-1297.
- [17] Промышленникова Е.П., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И., Григорьева Д.Н., Головня Р.В.// Изв. АН. СССР. Сер. хим. 1991. № 3. С.629-634.
- [18] Кириченко В.Е., Первова М.Г., Осипова О.А., Пашкевич К.И.// Хроматография и спектроскопия в анализе объектов окружающей среды и токсикологии. Тезисы докладов международного симпозиума. С.-Петербург. 1996. С.129. Kirichenko V.E., Pervova M.G., Pashkevich K.I.// International congress on analytical chemistry. Abstracts. Moscow. 1997. E-89.
- [19] Пашкевич К.И., Питерских И.А., Кириченко В.Е., Спешилова А.И.// ЖАХ. 1988. Т.43. Вып.10. С.1840-1843.
- [20] Pashkevich K.I., Kirichenko V.E., Osipova O.A.// Sulfur Letters. 1995. V.18. №3. P.115-119. Осипова О.А., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И.// ЖАХ. 1995. Т.50. №8. С.851-854.
- [21] Осипова О.А., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И.// ЖАХ.1996. Т.51. №11. С.1162-1165.
- [22] Хлорангидрид перфторвалериановой кислоты. ТУ 2638-001-25074123-93.
- [23] Осипова О.А., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И.// ЖАХ. 1994. Т. 49. № 7. С. 750-753.
- [24] Промышленникова Е.П., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И., Григорьева Д.Н., Головня Р.В.//Изв. АН. СССР. Сер. хим. 1991. № 2. С. 418-425. Промышленникова Е.П., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И., Григорьева Д.Н., Головня Р.В.// Изв. АН. СССР. Сер. хим.1991. №8. С.1740-1745. Промышленникова Е.П., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И., Григорьева Д.Н., Головня Р.В.// ЖАХ. 1992. Т. 47. Вып. 6. С.1070-1075.
- [25] Промышленникова Е.П., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И., Григорьева Д.Н., Головня Р.В.// ЖАХ. 1994. Т.49. № 7. С. 729-734.
- [26] Кириченко В.Е., Осипова О.А., Пашкевич К.И.// Изв. АН. Сер. хим. 1997. №5. С.984-986.
- [27] Промышленникова Е.П., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И., Григорьева Д.Н., Головня Р.В.// Изв. АН. Сер.хим.1991.№7.С.1487-1492.Промышленникова Е.П., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И., Григорьева Д.Н., Головня Р.В.//Изв. РАН. Сер.хим.1993. № 12. С.2051-2055.
- [28] Промышленникова Е.П., Кириченко В.Е., Пашкевич К.И.// Изв. РАН. Сер. -хим.1994. №5. С.868-871.
- [29] Кириченко В.Е., Осипова О.А., Пашкевич К.И.// Изв. АН. Сер. хим. 1997. №6. С.1165-1168.